Aus dem Pharmakologischen Institut
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster / Westf.

Über den Einfluß von Kupfer- und Mangansulfat auf die alkoholische Gärung.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der zahnärztlichen Doktorwürde
der Hohen Medizinischen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster in Westf.

vorgelegt von

Kurt Lange, Zahnarzt
aus Dortmund

1936

Druckausführung: Buchdruckerei Franz Grube, Werne a. d. Lippe

Dekan: Professor Dr. K. W. Jötten

Referent: Privatdozent Dr. med. et phil. W. Haarmann

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (Westf.)

Meinem lieben Vater!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0092

Kupfer und Mangan sind in allen tierischen und pflanzlichen Zellen in geringer Menge zu finden. Ob sie Beziehungen zu Stoffwechselvorgängen haben, ob sie überhaupt lebensnotwendig sind, ist bis jetzt nicht einwandfrei bewiesen worden. In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß von Kupfer- und Mangansalzen auf die alkoholische Gärung untersucht werden. Im Schrifttum gibt es nur wenige Angaben über dieses Gebiet. Harpuder[1]) untersuchte u. a. die Wirkung von Manganionen auf die alkoholische Gärung. Der Umfang des Dextroseabbaus war der Maßstab für die Beeinflussung der Hefegärung und wurde nach der Menge der bei der Gärung entstehenden Kohlensäure gemessen. Als Suspensionsflüssigkeit für die Hefe benutzte er Ringer'sche Lösung bzw, NaCl. Das Ergebnis seiner Versuche war, daß Mangansulfat in einer Konzentration von 1.10^{-6} — 1.10^{-3} die Gärung der Bäckerhefe deutlich förderte und daß sogar bei der Verdünnung 1.10^{-2} keine Hemmung der Gärung zu beobachten war. Auf die Gärung der Bierhefe übte Mangansulfat keinen nennenswerten Einfluß aus. Dresel[2]) untersuchte u. a. Kupfer- und Mangansulfat und fand, daß diese Salze mehr oder weniger sowohl die Atmung wie die Gärung der Hefe hemmen. Während die Hemmung der Atmung allmählich eintritt und mit der Zeit immer stärker wird, erreicht die Hemmung der Gärung schon nach den ersten 15 Minuten den Höhepunkt und nimmt mit der Zeit nur wenig zu. Kupfersulfat soll nach Dresel nur in 1.10^{-3} molarer Konzentration eine Hemmung der Hefegärung ausüben. Leider fehlt die Angabe, um welche Hefe es sich handelt, denn die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß ein und dasselbe Salz einen ganz verschiedenen Einfluß auf die verschiedenen Hefestämme ausübt. Die Messung der bei der Gärung entstehenden Kohlensäure als Maßstab für die Gärung ist ungenau, da bei Änderung des Säuregrads mehr oder weniger CO_2 ausgetrieben wird. Um ein genaueres Bild über den Grad des Zuckerabbaus zu erzielen, wird in den folgenden Versuchen der Zucker vor und nach der Gärung direkt

[1]) Harpuder: Biochem. Z. 183, 58, 1927
[2]) Dresel: Biochem. Z. 129, 351, 1928

bestimmt. Ausgehend von Kupfer- und Mangansulfat soll gezeigt werden, welchen Einfluß diese Salze auf die Hefegärung ausüben. Diese Verbindungen wurden in Konzentrationen von 1.10^{-8} steigend bis 1.10^{-3} angewandt, und zwar einmal in Gegenwart von primären Kaliumphosphat, $P_H = 4{,}53$,m/50 und in Gegenwart von sekundärem Natriumphosphat, $P_H = 8{,}25$, m/50, d. h. bei saurer und alkalischer Reaktion. Es wurde das Verhalten der Salze auf drei verschiedene Hefestämme untersucht:

1. von handelsüblicher Bäckerhefe,
2. von untergäriger Bierhefe der Germania-Brauerei, Münster,
3. von untergäriger Bierhefe der Westfalia-Brauerei, Münster.

Die Glukosekonzentration (Dextropur) betrug 10%.

Die Versuche wurden folgendermaßen angestellt: in eine Gärflasche wurden 10 ccm einer 25%igen Glukoselösung gefüllt. Dazu kamen 5 ccm der Kupfer- bzw. Mangansulfatverdünnung, entsprechend destilliertes Wasser beim Kontrollversuch. Zum Schluß wurden der Gärflasche 10 ccm einer feinsten Hefesuspension in primärer bzw. sekundärer Phosphatlösung von m/50 zugesetzt. Die Verdünnung der Hefe betrug 10%. Also bestanden die Einzelversuche aus folgenden Zusätzen:

1. 10 ccm 25%ige Glukoselösung,
2. 5 ccm Kupfer- bzw. Mangansulfatverdünnung, (entsprechend destill. Wasser beim Kontrollversuch),
3. 10 ccm Hefesuspension in K_2HPO_4, $P_H = 4{,}53$, bzw. NaH_2PO_4, $P_H = 8{,}25$.

Die bei Zimmertemperatur eintretende Gärung dauerte vier Stunden. Sie wurde nach genau vier Stunden durch Zugießen von 10 ccm einer 15%igen Bleiacetatlösung, die, um die Hefegärung sofort zum Stillstand zu bringen, 1% Monobromessigsäure enthielt, unterbrochen. Das hierbei aus Bleiacetat und Phosphat entstehende unlösliche Bleiphosphat schlägt die Hefe nieder. Dieser Niederschlag wird filtriert. Die so gewonnene klare Flüssigkeit kann jetzt in einer 2-Dezimeterröhre des Polarisationsapparates auf ihren Glukosegehalt untersucht werden. Die Versuche zerfallen in zwei Versuchsreihen:

A. mit primärem Kaliumphosphat,
B. mit sekundärem Natriumphosphat. Jede Versuchsreihe zerfällt wieder in drei Unterabteilungen:
   a. Untersuchung der Bäckerhefe,
   b. Untersuchung der Germania-Bierhefe,
   c. Untersuchung der Westfalia-Bierhefe.

Die auf ihren Einfluß auf die alkoholische Gärung zu untersuchenden Metallsalze waren Kupfer- und Mangansulfat, die in

Konzentrationen von 1.10^{-8} steigend bis 1.10^{-3} zur Anwendung gelangten. Jede Versuchsreihe enthielt 2 Kontrollversuche, die anstelle von Metallsalzlösung Aqu. dest. enthielten, um den normalen Verlauf der Gärung ohne Zusatz bei der jeweiligen Temperatur zu zeigen. Bei Übereinstimmung der beiden Kontrollversuche ist die Genauigkeit des Gesamtversuches gewährleistet. Außerdem wurden 2 direkte Versuche angesetzt, die sofort mit Bleiacetat unterbrochen wurden. Von diesem Drehungswert wurden die Werte der anderen Versuche subtrahiert, um die Menge der vergorenen Dextrose zu bestimmen. Jeder Gesamtversuch wurde doppelt gemacht. Der Drehungswert des Einzelversuchs innerhalb jeder Versuchsreihe wurde durch das Mittel von vier Ablesungen gefunden. Da jeder Versuch doppelt gemacht wurde, haben wir das Mittel von 8 Ablesungen vor uns, beim Kontrollversuch und dem direkten Versuch das Mittel von 16 Ablesungen. In den Tabellen 1—6 liegen die Versuchsergebnisse vor, und zwar ist hier außer dem Drehungswert jedes einzelnen Versuches auch der Zuckerabbau in % des Kontrollversuches angegeben. Tabelle 7 enthält eine Übersicht über den Glukoseabbau in % von sämtlichen ausgeführten Versuchen, um die einzelnen Versuchsergebnisse besser untereinander vergleichen zu können. Die Zahlen der Übersichtstabelle 7 liegen den folgenden Besprechungen über die einzelnen Versuche zugrunde.

Versuchsreihe A.

Versuche mit primärem Kaliumphosphat.

Aus Tabelle A 1 geht deutlich hervor, daß Kupfersulfat stark gärungshemmend wirkt, und zwar liegt die stärkste Hemmung entsprechend der stärksten Konzentration bei der Verdünnung 1.10^{-3}. Die Hemmung ist hier bei allen drei Hefen gleich, nämlich 98,5%. Die Hefegärung ist also praktisch vollkommen unterdrückt. Bei der Verdünnung 1.10^{-4} ist bei den verschiedenen Hefen eine untereinander verschiedene Hemmung festzustellen, die bei der Bäckerhefe 81%, bei der Germania-Bierhefe bedeutend weniger, nämlich nur 27,5% und bei der Westfalia-Bierhefe wieder 95,5% beträgt. Bei der Verdünnung 1.10^{-5} ist nur eine geringe Hemmung bei der Germania- und bei der Westfalia-Bierhefe von 12% bzw. 13,5% vorhanden, während diese Konzentration bei der Bäckerhefe, ebenso alle geringeren Konzentrationen keinen nennenswerten Einfluß ausüben, außer daß bei der Westfalia-Bierhefe und bei der Bäckerhefe leichte Beschleunigungen bis zu 5,5% zu vermerken sind.

Tabelle 1.

Bäckerhefe. Primäres Phosphat.

Konzentration	Drehungsgrad		Zuckerabnahme in % vom Kontrollversuch		
direkt	6,66	6,63	—	—	—
Kontrolle	2,72	2,68	100	100	Mittel
Cu-sulfat					
1.10^{-8}	2,73	2,73	99	98	98,5
1.10^{-7}	2,68	2,63	101	101	101
1.10^{-6}	2,68	2,61	101	102	101,5
1.10^{-5}	2,84	2,71	97	99	98
1.10^{-4}	5,83	5,96	21	17	19
1.10^{-3}	6,53	6,62	3	0	1,5
Mn-sulfat					
1.10^{-8}	2,63	2,76	102	98	100
1.10^{-7}	2,58	2,69	103	99	101
1.10^{-6}	2,61	2,68	103	100	101,5
1.10^{-5}	2,57	2,68	104	100	102
1.10^{-4}	2,65	2,73	102	98	100
1.10^{-3}	3,22	3,29	87	85	86

Tabelle A 2 zeigt uns deutlich das Verhalten von Mangansulfat zu den drei Hefen. Während beim Kupfersulfat in den stärksten Konzentrationen eine starke Hemmung festzustellen war, tritt hier eine nur geringfügige Hemmung bei der Konzentration von 1.10^{-3} ein, und zwar beträgt sie bei der Germania-Hefe 28,5% und bei der Bäckerhefe und der Westfalia-Bierhefe nur 14% bzw. 18,5%. Die niedrigeren Konzentrationen üben keinen besonderen Einfluß mehr aus. Geringe Beschleunigung um 7% zeigt sich beim Zusatz von Mangansulfat in den Verdünnungen von 1.10^{-8} und 1.10^{-7} (Germania-Bierhefe) und in der Verdünnung 1.10^{-6} (Westfalia-Bierhefe).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei saurer Reaktion Kupfersulfat die Hefegärung in Konzentrationen von 1.10^{-3} und 1.10^{-4} sehr stark hemmt, und zwar fast 100%ig bei allen

Hefen. Mangansulfat übt einen weit geringeren Einfluß aus. Abgesehen von geringen Beschleunigungen in niedrigen Konzentrationen ist bei der Konzentration 1.10^{-3} bei allen Hefen eine Hemmung von nur 20—30% festzustellen.

Tabelle 2.

Germania-Bierhefe. Primäres Kaliumphosphat.

Konzentration	Drehungsgrad		Zuckerabnahme in % vom Kontrollversuch		
direkt	6,54	6,57	—	—	—
Kontrolle	3,66	3,64	100	100	Mittel
Cu-sulfat					
1.10^{-8}	3,73	3,80	97	94	95,5
1.10^{-7}	3,70	3,89	98	91	94,5
1.10^{-6}	3,81	3,77	95	96	95,5
1.10^{-5}	4,03	3,96	87	89	88
1.10^{-4}	4,54	4,35	69	76	72,5
1.10^{-3}	6,44	6,61	3	0	1,5
Mn-sulfat					
1.10^{-8}	3,55	3,31	104	111	107,5
1.10^{-7}	3,46	3,46	107	106	106,5
1.10^{-6}	3,76	3,69	96	98	97
1.10^{-5}	3,64	3,79	100	95	97,5
1.10^{-4}	4,10	3,96	85	89	87
1.10^{-3}	4,46	4,49	72	71	71,5

Versuchsreihe B.

Versuche mit sekundärem Natriumphosphat.

In dieser Versuchsreihe kommen dieselben Hefen und Zusätze zur Anwendung. Lediglich die Suspensionsflüssigkeit für die Hefen ist eine andere. An Stelle von primärem Kaliumphosphat wird sekundäres Natriumphosphat angewandt. Die Versuchsergebnisse, die mit primärer und sekundärer Phosphatlösung gewonnen wurden,

weichen stark voneinander ab. Tabelle B 1 zeigt eine deutliche gärungshemmende Wirkung des Kupfersulfats in der Verdünnuug 1.10^{-3}. Während bei dem gleichen Versuch mit primärem Phosphat die Hemmung fast 100%ig ist, beträgt sie hier bei der Bäckerhefe nur 59% und bei den Bierhefen 80% und 84,5%. In der Konzentration 1.10^{-4} ist bei allen Hefen ungefähr die gleiche Hemmung von 20 — 25% festzustellen, im Gegensatz zu dem gleichen Versuch mit primärem Phosphat, bei dem diese Konzentration bei der Bäckerhefe und Westfalia-Bierhefe eine bedeutend stärkere Hemmung hervorrief. In allen niedrigeren Konzentrationen übt das Kupfersulfat keinen Einfluß mehr aus.

Tabelle 3.

Westfalia-Bierhefe. Primäres Kaliumphosphat.

Konzentration	Drehungsgrad		Zuckerabnahme in % vom Kontrollversuch		
direkt	6,47	6,45	—	—	—
Kontrolle	3,79	3,78	100	100	Mittel
Cu-sulfat					
1.10^{-8}	3,74	3,76	102	100	101
1.10^{-7}	3,61	3,69	107	104	105,5
1.10^{-6}	3,79	3,91	100	95	97,5
1.10^{-5}	4,49	3,79	74	99	86,5
1.10^{-4}	6,32	6,36	6	3	4,5
1.10^{-3}	6,80	6,36	0	3	1,5
Mn-sulfat					
1.10^{-8}	3,84	3,78	98	100	99
1.10^{-7}	3,81	3,68	99	104	101,5
1.10^{-6}	3,55	3,80	109	99	104
1.10^{-5}	3,80	3,73	100	102	101
1.10^{-4}	3,88	3,92	97	94	95,5
1.10^{-3}	4 22	4,33	84	79	81,5

In Tabelle B 2 sind die Wirkungen des Mangansulfats dargestellt. In der Konzentration 1.10^{-3} verhält sich die Bäckerhefe

anders als die Bierhefen. Mangansulfat hemmt die Gärung der Bäckerhefe um 47,5 %, die der Bierhefe nur um 23 — 24 %. In allen übrigen Verdünnungen ist die Wirkung bei allen Hefen ungefähr die gleiche. Während die niedrigen Konzentrationen kaum einen Einfluß mehr ausüben, ist in den mittleren Konzentrationen die Wirkung nur geringfügig. Beschleunigungen wie in der gleichen Versuchsreihe mit primärem Phosphat treten hier nicht auf.

Tabelle 4.

Bäckerhefe. Sekundäres Natriumphosphat.

Konzentration	Drehungsgrad		Zuckerabnahme in % vom Kontrollversuch		
direkt	6,76	6,74	—	—	—
Kontrolle	2,63	2,68	100	100	Mittel
Cu-sulfat					
1.10^{-8}	2,76	2,80	97	97	97
1.10^{-7}	2,91	2,72	93	99	96
1.10^{-6}	2,66	2,84	99	96	97,5
1.10^{-5}	2,80	2,90	96	94	95
1.10^{-4}	3,71	3,72	74	74	74
1.10^{-3}	5,12	4,93	39	44	41,5
Mn-sulfat					
1.10^{-8}	2,89	2,96	94	93	93,5
1.10^{-7}	2,64	2,73	100	98	99
1.10^{-6}	2,92	2,83	93	96	94,5
1.10^{-5}	3,43	3,30	80	85	82,5
1.10^{-4}	2,92	2,34	93	84	88,5
1.10^{-3}	4,49	4,69	55	50	52,5

Die Versuche der Versuchsreihe B zeigen, daß Kupfersulfat die Gärung der Bierhefen in Gegenwart von sekundärem Natriumphosphat stärker hemmt als die der Bäckerhefe, während umgekehrt Mangansulfat einen stärkeren gärungshemmenden Einfluß auf die Bäckerhefe ausübt.

Tabelle 5.

Germania-Bierhefe. Sekundäres Natriumphosphat.

Konzentration	Drehungsgrad		Zuckerabnahme in % vom Kontrollversuch		
direkt	6,76	6,76	—	—	—
Kontrolle	4,23	4,12	100	100	Mittel
Cu-sulfat					
1.10^{-8}	4,14	4,24	104	95	99,5
1.10^{-7}	4,28	4,36	98	91	94,5
1.10^{-6}	4,42	4,48	93	86	89,5
1.10^{-5}	4,25	4,24	99	95	97
1.10^{-4}	4,80	4,64	77	80	78,5
1.10^{-3}	6,34	6,13	16	24	20
Mn-sulfat					
1.10^{-8}	4,40	4,35	93	91	92
1.10^{-7}	4,30	4,41	97	89	93
1.10^{-6}	4,50	4,30	89	93	91
1.10^{-5}	4,38	4,43	94	88	91
1.10^{-4}	4,63	4,63	84	80	82
1.10^{-3}	4,76	4,79	79	74	76,5

Tabelle 6.

Westfalia-Bierhefe. Sekundäres Natriumphosphat.

Konzentration	Drehungsgrad		Zuckerabnahme in % vom Kontrollversuch		
direkt	6,56	6,59	—	—	—
Kontrolle	4,09	4,08	100	100	Mittel
Cu-sulfat					
1.10^{-8}	4,11	4,21	99	95	97
1.10^{-7}	4,54	4,33	82	90	86
1.10^{-6}	4,15	4,14	97	98	97,5
1.10^{-5}	4,33	4,26	90	93	91,5
1.10^{-4}	4,65	4,52	77	83	80
1.10^{-3}	6,14	6,24	17	14	15,5
Mn-sulfat					
1.10^{-8}	4,33	4,32	90	90	90
1.10^{-7}	4,47	4,39	85	86	85,5
1.10^{-6}	4,28	4,32	92	90	91
1.10^{-5}	4,32	4,36	90	89	89,5
1.10^{-4}	4,34	4,43	89	86	87,5
1.10^{-3}	4,69	4,62	76	79	77,5

Tabelle 7.

(Übersichtstabelle).

Zuckerabbau in % vom Kontrollversuch.

Konzentration		A. Primäres Phosphat			B. Sekundäres Phosphat		
		Bäckerhefe	Germania-Bierhefe	Westfalia-Bierhefe	Bäckerhefe	Germania-Bierhefe	Westfalia-Bierhefe
Cu-sulfat							
1.	1.10^{-8}	98,5	95,5	101,0	97,0	99,5	97,0
	1.10^{-7}	101,0	94,5	105,5	96,0	94,5	86,0
	1.10^{-6}	101,5	95,5	97,5	97,5	89,5	97,5
	1.10^{-5}	98,0	88,0	86,5	95,0	97,0	91,5
	1.10^{-4}	19,0	72,5	4,5	74,0	78,5	80,0
	1.10^{-3}	1,5	1,5	1,5	41,5	20,0	15,5
Mn-sulfat							
2.	1.10^{-8}	100,0	107,5	99,0	93,5	92,0	90,0
	1.10^{-7}	101,0	106,5	101,5	99,0	93,0	85,5
	1.10^{-6}	101,5	97,0	104,0	94,5	91,0	91,0
	1.10^{-5}	102,0	97,5	101,0	82,5	91,0	89,5
	1.10^{-4}	100.0	87,0	95,5	88,5	82,0	87,5
	1.10^{-3}	86,0	71,5	81,5	52,5	76,5	77,5

Zusammenfassung.

Der Einfluß von Kupfer- und Mangansulfat auf die alkoholische Gärung ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Gäransätze. Während Kupfersulfat in Konzentrationen 1.10^{-4} und 1.10^{-3} bei Anwesenheit von primärem Kaliumphosphat $P_H = 4{,}53$, also bei saurer Reaktion, die Gärung sämtlicher Hefen mit Ausnahme der Germania-Bierhefe in der Verdünnung 1.10^{-4} sehr stark hemmt, übt dasselbe Salz einen wesentlich geringeren Einfluß auf die Gärung der Hefen bei Anwesenheit von sekundärem Natriumphosphat $P_H = 8{,}25$ also in alkalischer Lösung, aus. Mangansulfat dagegen zeigt in fast allen Konzentrationen eine größere Wirkung auf die Gärung der Hefen in Gegenwart von sekundärem Phosphat, während bei Anwesenheit von primärem Phosphat in niedrigeren Konzentrationen sogar geringe Beschleunigungen festzustellen sind. Kupfer- und Mangansulfat unterscheiden sich sehr in ihrer Wirkung auf die Gärung. Bei saurer Reaktion hemmt Kupfersulfat die Gärung viel stärker als Mangansulfat gleicher Konzentration. Bei alkalischer Reaktion haben wir ein ähnliches Bild, nur daß hier Kupfersulfat die Gärung der Bierhefen, Mangansulfat die Gärung der Bäckerhefe stärker hemmt.

Lebenslauf.

Am 12. Mai 1911 wurde ich in Dortmund als Sohn des Kaufmanns Friedrich Lange und seiner Ehefrau Paula, geb. Michel, geboren. Ich besuchte die Volksschule, die Oberrealschule und das Bismarck-Realgymnasium zu Dortmund, wo ich Februar 1931 die Reifeprüfung bestand. Anschließend studierte ich in Rostock, Köln und Münster. In Münster bestand ich Oktober 1933 die zahnärztliche Vorprüfung und November 1935 das zahnärztliche Staatsexamen.

Kurt Lange.